



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: 0 445 608 A2

(4)

⑫

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

⑬ Anmeldenummer: 91102638.3

⑮ Int. Cl.⁵: C07C 265/14, C07C 263/18

⑭ Anmeldetag: 22.02.91

⑯ Priorität: 07.03.90 DE 4007074
22.12.90 DE 4041516

⑰ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.09.91 Patentblatt 91/37

⑱ Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

⑲ Anmelder: BAYER AG

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

⑳ Erfinder: Gupta, Pramod, Dr.
Langemarck Strasse 27
W-5012 Bedburg(DE)
Erfinder: König, Christian, Dr.
Pillauer Weg 11
W-4044 Kaarst 1(DE)
Erfinder: Rabe, Hans-Jürgen, Dr.
Domblick 20
W-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: Engels, Hans-Wilhelm, Dr.
Dickeicher Feld 12
W-5014 Kerpen 3(DE)
Erfinder: Nolte, Wilfried, Dr.
Im Altendriesch 18
W-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: Podder, Chiraranjan, Dr.
Pommernallee 3
W-4047 Dormagen 1(DE)

㉑ Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten.

㉒ Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von am Kern substituierten 4- Hydroxyphenyl-propionsäure-Verbindungen zur Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten

EP 0 445 608 A2

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von am Kern substituierten 4-Hydroxyphenylpropionsäure-Verbindungen zur Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten.

Die organischen Isocyanate haben für die Herstellung von Polyurethan-Kunststoffen hohe Bedeutung erlangt. So werden z.B. die organischen Polyisocyanate mit Polyolen (Polyether und Polyester) für Schaumstoff-, Faser-, Film-, Elastomeren- und Lack-Herstellung eingesetzt.

Die organischen Polyisocyanate neigen jedoch bei Lagerung, auch bei niedrigen Temperaturen, zur Verfärbung. Diese Eigenschaft ist besonders ausgeprägt, wenn die Lagerung bei höheren Temperaturen erfolgen muß, z.B. wenn die festen Polyisocyanate für eine homogene Reaktionsführung mit Reaktionspartnern wie z.B. Polyetherpolyolen, Polyesterpolyolen oder Glykolen zu Polyurethanen umgesetzt werden sollen. Auch bei der Polymerherstellung muß die NCO-OH-Reaktion bei höheren Temperaturen durchgeführt werden. Dabei wird beobachtet, daß die Isocyanate sich sehr schnell verfärbten, wenn keine Stabilisierung vorgenommen wurde.

Es wurde bereits vorgeschlagen, verschiedene Stabilisatoren organischen Isocyanaten zuzusetzen, um die Verfärbungsneigung der organischen Polyisocyanate zu verringern. Bekannte Stabilisatoren sind sterisch gehinderte Phenole, Dialkyldiphenylamine, Phenothiazine, Phosphite bzw. Gemische von Vertretern aus diesen Substanzklassen (vergl. z.B. US-PS 3 715 301, US-PS 4 064 157, DT-OS 1 668 275, DT-AS 1 618 845).

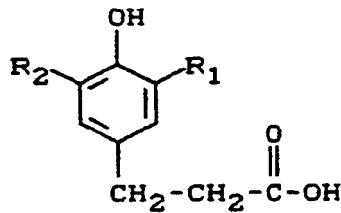
Am häufigsten findet 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol (BHT) allein oder in Kombination mit weiteren Verbindungen der angeführten Stabilisatorenklassen Verwendung zur Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten.

Nachteil von BHT ist die relativ hohe Flüchtigkeit und Migrationstendenz in Polyurethane umhüllende Substrate sowie die daraus resultierende starke Gelbfärbung der Substrate in NO_x-belasteter Atmosphäre. Stabilisatoren ohne diese Nachteile sind daher von Interesse, und es war Aufgabe der vorliegenden Erfindung, solche Materialien bereitzustellen.

Metallsalze von 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure werden in DE-OS 2 209 102 zur Stabilisierung von organischem Material beschrieben, wobei die substratabhängige Wirksamkeit entscheidend vom verwendeten Metallatom abhängt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von Verbindungen der allgemeinen Formel:

30



35

40

wobei

R₁ und R₂ für C₁- bis C₈-Alkylreste, vorzugsweise für C₁- bis C₄-Alkylreste, stehen und R₁ und R₂ gleich oder unterschiedlich sind, als Stabilisatoren für organische Polyisocyanate, insbesondere aromatische Polyisocyanate.

45 Obwohl freie Carboxylgruppen als Substituenten normalerweise nicht zu Stabilisatoren besonderer Wirksamkeit führen und deshalb in aller Regel Derivate von Carbonsäuren, wie Ester, Amide, Hydrazide, etc., verwendet werden, wurde jetzt überraschenderweise gefunden, daß sich die Verbindungen der Klasse am Kern substituierten 4-Hydroxyphenylpropionsäuren wie z.B. 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure ausgezeichnet als (stabilisierendes) Antioxidans für die organischen Polyisocyanate eignet.

50 Je nach Grundaufbau des Polyisocyanates sind auch Kombinationen mit herkömmlichen Antioxidantien wirksam, wobei im allgemeinen die Verbindungen dieser Klasse (wie z.B. 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylpropionsäure) in Mengen von 0,003 bis 1,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,003 bis 0,5 Gew.-%, und bei Kombinationsstabilisatoren von 0,003 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Polyisocyanat zum Einsatz gelangen können.

55 Die am Kern substituierten 4-Hydroxyphenylpropionsäure-Verbindungen, die durch basisch katalysierte Addition von Acrylsäuremethylester an substituierte Phenole und anschließende Verseifung (siehe DE 2 120 285) hergestellt werden, eignen sich bei allen gebräuchlichen Polyisocyanaten, einschließlich aliphatischen, aromatischen und cycloaliphatischen Polyisocyanaten. Als Beispiel sind zu erwähnen: Ethylendiisocyanat,

Tetramethylendiisocyanat, Hexamethylendiisocyanat, Cyclohexyldiisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat), m-Phenylendiisocyanat, p-Phenylendiisocyanat, Toluylén-2,4-diisocyanat, Toluylén-2,6-diisocyanat, 4,4'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), 2,2'-Methylen-bis-(phenylisocyanat), 2,3-Methylen-bis-(phenylisocyanat), Toluylén-2,4,6-triisocyanat.

5 Die so stabilisierten organischen Polyisocyanate zeigen eine sehr stark verminderte Neigung zur Verfärbung bei Lagerung bei erhöhten Temperaturen und können mit Vorteil für die Herstellung von Polyurethanen eingesetzt werden. Die Polyurethane werden ihrerseits für die Schaum-, Film-, Lack- oder Elastomerherstellung verwendet.

10 Der Gegenstand der vorliegenden Erfindung soll anhand der folgenden Beispiele noch näher erläutert werden (%-Angaben bedeuten jeweils Gew.-% sowie alle Temperaturangaben °C). Die Farbzahl (FZ) APHA wurde jeweils nach DIN 53409 (Juli '67) bzw. ISO (Juli '88) bestimmt.

Beispiele

15 Beispiel 1

Eine Mischung aus 80 % Toluylén-2,4-diisocyanat und 20 % Toluylén-2,6-diisocyanat wurde mit den nachfolgend angegebenen Mengen an Zusätzen vermischt.

20

FZ (APHA) nach 6	15	21 Tagen
------------------	----	----------

Desmodur® T 80

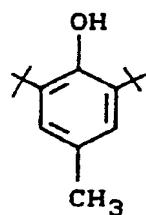
25 (Toluoldiisocyanat;
2,4 80 %; 2,6 20 %)

30	ohne Zusatz		10	50	1000
	mit Zusatz von 30 ppm BHT 1)		-	-	250
	" " " 100 ppm BHT		-	-	150
	" " " 30 ppm BHP 2)		-	-	150
35	" " " 100 ppm BHP		-	-	150

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß 30 ppm BHP-Zusatz eine ähnliche Stabilisatorwirkung zeigt wie 100 ppm Zusatz von BHT.

40

1)

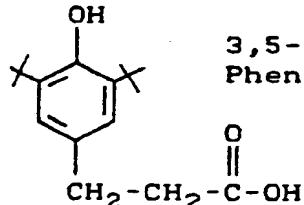


45 3,5-Di-tert.-Butyl-4-Hydroxy-Toluol

45

50

2)



55 3,5-Di-tert.-Butyl-4-Hydroxy-
Phenylpropionsäure

EP 0 445 608 A2

Beispiel 2

Diphenylmethylmethandiisocyanat (Desmodur® 44) (DPMMD) wurde in folgenden Mengen mit dem erfindungsgemäßen Stabilisator vermischt:

5

Probe A: 500 g DPMMD + 50 mg BHT 1)

Probe B: 500 g DPMMD + 50 mg BHP 2)

10

Probe C: DPMMD ohne Zusatz

Die Proben wurden einem UV-Bestrahlungstest unterzogen, um das Vergilbungsverhalten zu untersuchen. Nach 70 Stunden Belichtung wurden von diesen Proben Farbzahlen nach APHA gemessen.

15

FZ / APHA

20

Probe A: 100

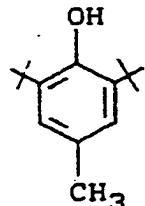
Probe B: 60

Probe C: 250

vor der Bestrahlung: 0 bis 5

25

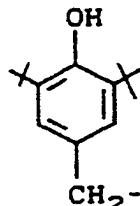
1)



3,5-Di-tert.-Butyl-4-Hydroxy-Toluol

30

2)



3,5-Di-tert.-Butyl-4-Hydroxy-
Phenylpropionsäure

40

45

Beispiel 3

Ein Isocyanat wie in Beispiel 1 wurde mit folgenden Zusätzen vermischt:

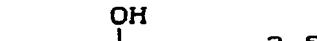
50

55

FZ (APHA) nach 3 7 12 18 Tagen

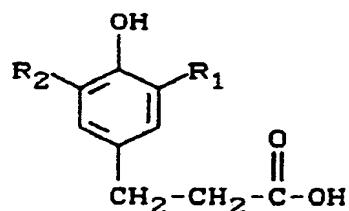
5 mit Zusatz von 30 ppm BHT 1) - - - 5 150
 " " " 30 ppm DHP 2) - - - 5 150

1)  3,5-Di-*tert*.-Butyl-4-Hydroxy-Toluol

2) 

Patentansprüche

- ## 1. Verwendung der Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

R₁ und R₂ für Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen stehen und R₁ und R₂ gleich oder unterschiedlich sind, als Stabilisatoren für organische Polyisocyanate, insbesondere aromatische Polyisocyanate.

2. Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen, dadurch gekennzeichnet, daß organische Polyisocyanate eingesetzt werden, die durch Zusatz von Verbindungen der allgemeinen Formel gemäß Verwendung nach Anspruch 1 eingesetzt werden.

THIS PAGE BLANK (USPTO)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 445 608 A3**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **91102638.3**

(51) Int. Cl.⁵: **C07C 265/14, C07C 263/18**

(22) Anmeldetag: **22.02.91**

(30) Priorität: **07.03.90 DE 4007074
22.12.90 DE 4041516**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.09.91 Patentblatt 91/37

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(88) Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: **08.04.92 Patentblatt 92/15**

(71) Anmelder: **BAYER AG**

W-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

(72) Erfinder: **Gupta, Pramod, Dr.**
Langemarck Strasse 27
W-5012 Bedburg(DE)
Erfinder: **König, Christian, Dr.**
Pillauer Weg 11
W-4044 Kaarst 1(DE)
Erfinder: **Rabe, Hans-Jürgen, Dr.**
Domblick 20
W-5090 Leverkusen 3(DE)
Erfinder: **Engels, Hans-Wilhelm, Dr.**
Dickeicher Feld 12
W-5014 Kerpen 3(DE)
Erfinder: **Nolte, Wilfried, Dr.**
Im Altendriesch 18
W-5068 Odenthal(DE)
Erfinder: **Podder, Chiraranjan, Dr.**
Pommernallee 3
W-4047 Dormagen 1(DE)

(54) **Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten.**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von am Kern substituierten 4- Hydroxyphenyl-propionsäure-Verbindungen zur Stabilisierung von organischen Polyisocyanaten

EP 0 445 608 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 91102638.3

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betritt Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)		
A	<u>DE - A - 3 816 118</u> (BAYER) * Ansprüche *---	1,2	C 07 C 265/14 C 07 C 263/18 C 08 K 5/09		
A	<u>FR - A - 2 126 382</u> (CIBA-GEIGY) * Ansprüche * & DE-A-2 209 102 ---	1,2			
D					
A	<u>US - A - 3 281 444</u> (D.T. MANNING) * Gesamt *---	1			
D,A	<u>DE - A - 1 618 845</u> (SUMITOMO) * Ansprüche *----	1,2			
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.)		
			C 07 C 265/00 C 07 C 263/00 C 08 K 5/00		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.					
Recherchenort WIEN	Abschlußdatum der Recherche 07-02-1992	Prüfer HOFBAUER			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze					
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmelde datum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument					